

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10153591 A**

(43) Date of publication of application: **09 . 06 . 98**

(51) Int. Cl

**G01N 30/88
G01N 1/22
G01N 30/04**

(21) Application number: **08309668**

(71) Applicant: **NKK CORP**

(22) Date of filing: **20 . 11 . 96**

(72) Inventor: **MIYAZAWA KUNIO
NAGANO HIDEKI**

(54) ANALYSIS METHOD FOR DIOXINS

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable quick and accurate measurement of the concentration of dioxin compounds using chlorophenol compounds as index substance therefor.

SOLUTION: This quantitative analysis method for dioxin compounds in an exhaust gas employs chlorophenol compounds as index substance for the dioxin compounds. In other words, a correlation is previously determined between the amount of the chlorophenol compounds as index substance and the amount of the dioxin compounds and hence, the amount of the chlorophenol compounds can be converted by a data processing to the amount of

the dioxin compounds by measuring the amount of the chlorophenol compounds. In the measuring method of the chlorophenol compounds, the exhaust gas is treated to remove dust and, then, is brought into contact with a porous body made of carbon at 100-200°C to selectively adsorb the chlorophenol compounds. The porous body is further heated to desorb the chlorophenol compounds, and the compounds are measured. Otherwise, after the removal of the dusts from the exhaust gas, a dehumidification of the gas is performed without forming water drops using a steam separation film or the like, an adsorbent is applied to adsorb the chlorophenol compounds and heated to desorb the compounds. The compounds are measured.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-153591

(43)公開日 平成10年(1998)6月9日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 1 N 30/88
1/22
30/04

識別記号

F I
G 0 1 N 30/88
1/22
30/04

C
D
P

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-309668

(22)出願日 平成8年(1996)11月20日

(71)出願人 000004123

日本钢管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72)発明者 宮澤 邦夫

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本钢管株式会社内

(72)発明者 永野 英樹

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本钢管株式会社内

(74)代理人 弁理士 田中 政浩

(54)【発明の名称】 ダイオキシン類の分析方法

(57)【要約】

【課題】 排ガス中に含まれるダイオキシン類の濃度を迅速に正確に知りうる手段を提供する。

【解決手段】 上記課題は、ダイオキシン類の指標物質としてクロロフェノール類を用いることを特徴とする、排ガス中のダイオキシン類の定量分析方法によって解決される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ダイオキシン類の指標物質としてクロロフェノール類を用いることを特徴とする、排ガス中のダイオキシン類の定量分析方法。

【発明の詳細な説明】

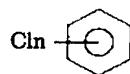
【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、都市ごみ焼却炉、あるいは産業廃棄物焼却炉など燃焼炉・焼却炉から排出されるガス中の有害物質の分析方法に関し、とくにダイオキシン類とその指標としてのクロロフェノール類の分析方法に関する。

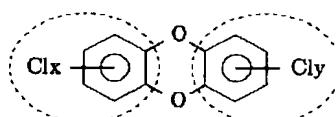
【0002】

【従来の技術】 都市ごみ焼却炉、産業廃棄物焼却炉などにおいて発生するダイオキシン類は毒性が極めて強いため、その発生を抑制する技術開発は重要な課題となっている。また、これらの焼却炉から排出されるガスの安全性を確認する上で、ダイオキシン類のモニター（監視装置）は有効である。現在広く採用されているダイオキシン類の分析方法は、ダイオキシン類の濃度が低い、夾雑物の影響があるなどの問題解決のため、濃縮・クリーンアップなど煩雑な操作を繰り返すので、1～2週間程度*

【クロロベンゼン類とダイオキシン類の構造相関の例（破線部が構造相関部）】



クロロベンゼン類
(n : 1～6の整数)



ダイオキシン類
(x, y : 1～4の整数)

【0006】 クロロベンゼン類とダイオキシン類との構造的相関は上記に示すように、生成挙動が類似していると考えられることと、実験データによるものと解釈される。よってクロロベンゼン類を指標物質とする定量（推定）精度には限界のあるという問題があった。また、従来技術においてクロロベンゼン類を指標物質として取り上げたもう1つの理由はクロロフェノール類よりも分析が容易であったためと推測される。すなわち、クロロフェノール類は水と簡単にクラスターを形成（以下、フェノール・水クラスターと称する）することが知られており、燃焼・焼却排ガス中には一般に20体積%程度の水分があるため、一部のフェノール類はフェノール・水クラスターとして存在する。一方、ガスクロマトグラフ装置など分析装置に導入するためには、水分を極力少なくすることが肝要である。したがって、通常はガラスなどで製作されているトラップ、あるいは電子冷却式の除湿器などを用いて排ガス中の水分をできる限り取り除くことが必要である。そこで、クロロフェノール・水クラスターはトラップ、あるいは除湿器内で生成する水滴に取※

* の分析時間を要している。そこで、ダイオキシン類の迅速な分析方法として、特開平5-312796号公報で開示されているダイオキシン類の指標物質としてのクロロベンゼン類の迅速測定方法がある。

【0003】 この方法は、排ガス中のダイオキシン類量を求めるために、通常の除塵器ならびに除湿器、排ガス中のクロロベンゼン類を吸着・濃縮でき、加熱脱着できる濃縮器、クロロベンゼン類を分離・定量できるガスクロマトグラフ装置、および予め求めておいたクロロベンゼン類とダイオキシン類との相関関係からクロロベンゼン類量をダイオキシン類量へ変換することのできるデータ処理装置から構成される装置を用いており、ダイオキシン類の代替指標としてクロロベンゼン類を分析している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来技術で採用している、クロロベンゼン類とダイオキシン類との相関関係は化学反応論的には直接的な根拠のことではない。

【0005】

【化1】

【0006】 クロロベンゼン類とダイオキシン類との構造的相関は上記に示すように、生成挙動が類似していると考えられることと、実験データによるものと解釈される。よってクロロベンゼン類を指標物質とする定量（推定）精度には限界のあるという問題があった。また、従来技術においてクロロベンゼン類を指標物質として取り上げたもう1つの理由はクロロフェノール類よりも分析が容易であったためと推測される。すなわち、クロロフェノール類は水と簡単にクラスターを形成（以下、フェノール・水クラスターと称する）することが知られており、燃焼・焼却排ガス中には一般に20体積%程度の水分があるため、一部のフェノール類はフェノール・水クラスターとして存在する。一方、ガスクロマトグラフ装置など分析装置に導入するためには、水分を極力少なくすることが肝要である。したがって、通常はガラスなどで製作されているトラップ、あるいは電子冷却式の除湿器などを用いて排ガス中の水分をできる限り取り除くことが必要である。そこで、クロロフェノール・水クラスターはトラップ、あるいは除湿器内で生成する水滴に取※

※り込まれてしまい、その量が排ガス中の水分濃度により変動するため、正確度・精度の高い分析ができないという問題があった。

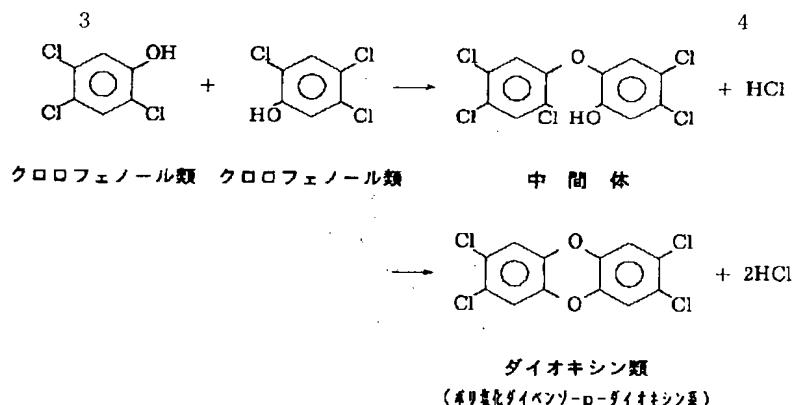
【0007】 この発明は、上述のような問題点を解決するためになされたもので、クロロベンゼン類より化学反応論的に意味のあるクロロフェノール類をダイオキシン類の指標物質とし、またクロロフェノール類の分析方法を工夫することにより、迅速で定量（推定）精度のよいダイオキシン類の分析方法を提供することを目的とする。

【0008】

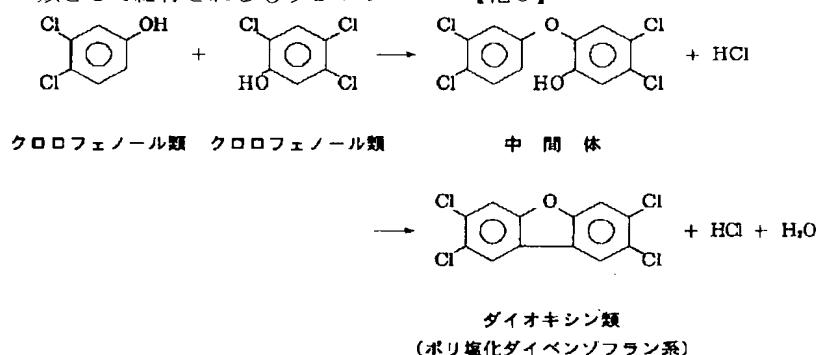
【課題を解決するための手段】 ごみ焼却、あるいは産業廃棄物焼却の過程における種々のデータを解析した結果、ダイオキシン類の生成メカニズムとしては、下記に示すような反応メカニズムが主生成反応ルートであると推定した。

【0009】

【化2】



【0010】なお、上記の反応は、その代表例で芳香環に付加している塩素の数、ならびに位置が異なっているものもある。その場合、当然、生成するダイオキシン類の塩素数・位置が異なり、同族体、あるいは異性体となる。また、ダイオキシン類として総称されるもう1つの*



【0012】したがって、前駆体と考えられるクロロフェノール類を指標とすると、関連物質であるクロロベンゼン類を指標とするよりも精度の高いダイオキシン類量の推定がされることになる。

【0013】そこで、予め指標としてのクロロフェノール類量とダイオキシン類量の相関関係を求めておき、クロロフェノール類量を測定すればデータ処理によってダイオキシン類量へ変換できることになる。クロロフェノール類の量は以下に述べる構成の分析装置および分析方法によって求めることができる。

【0014】本発明は、上記の知見に基いてなされたものであり、ダイオキシン類の指標物質としてクロロフェノール類を用いることを特徴とする、排ガス中のダイオキシン類の定量分析方法に関するものである。

【0015】

【発明の実施の形態】排ガスは、都市ごみ焼却炉、あるいは産業廃棄物焼却炉など燃焼炉・焼却炉から排出される排ガス等である。クロロフェノール類はフェノールに塩素が1~5個結合した同族体、異性体であり、主なものは2-, 3-, および4-クロロフェノール、2, 4-, 2, 5-, 2, 6-および3, 5-ジクロロフェノール、2, 3, 6-, 2, 4, 5-および2, 4, 6-トリクロロフェノール、2, 3, 4, 5-および2, 3,

5, 6-テトラクロロフェノール、ならびにペンタクロロフェノール等である。排ガス中のクロロフェノール類の含有量は0~10 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 程度、通常0.1~3 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 程度である。ダイオキシン類の含有量は通常100 ng/Nm^3 以下である。

【0016】排ガス中のクロロフェノール類を測定する方法は、排ガスに含まれている水をクロロフェノール類から効率よく分離してクロロフェノール類を正確に測定できるものでなければならない。本発明者らはこの手段として炭素の多孔質体を吸着剤に用いて100~200°Cでクロロフェノール類を吸着させる方法を案出した。この方法は、排ガスを除塵処理し、次いで上記温度で炭素の多孔質体に接触させてクロロフェノール類を選択吸着させ、該多孔質体をさらに加熱してクロロフェノール類を脱着させてこれを測定するものである。あるいは、排ガスを除塵後、水蒸気分離膜などにより水滴を形成することなく除湿を行ない、通常の吸着剤にクロロフェノール類を吸着させ該吸着剤をさらに加熱してクロロフェノール類を脱着させてこれを測定するものである。

【0017】除塵処理は排ガスを除塵器に通すことによって行なえばよい。除塵器には、通常のガラス纖維製フィルター、合成纖維製フィルター、セラミック製フィルター、ワイヤーメッシュなど除塵器の操作温度でクロロ

フェノール類を吸着せずにダスト・ミストなどを除去できるものであれば何れも用いることができる。また、除塵器の操作温度については、低温であると結露あるいは沸点の高いクロロフェノール類の吸着もあり得るので100°C以上が好ましく、200°Cを超えるとクロロフェノール類の転換反応も想定されるので200°C以下が好ましい。除湿器を用いる場合は、水滴を形成させないようにすることが肝要であるので、イオン交換膜など水蒸気分離膜式の除湿器を用いて、60～160°Cで除湿することが好ましい。

【0018】吸着剤に用いる炭素の多孔質体は、活性炭、石炭の炭化物、コールタール・ピッチの炭化物、アスファルトの炭化物、樹脂の炭化物等がある。これらのなかで石炭の炭化物は好ましく、とくにリグナイトを600～1000°Cで炭化（乾留）して得られる炭化リグナイトが好ましい。また、通常の吸着剤としてはポリマービーズ（商品名「テナックス」）がある。粒径は20～100JISメッシュ程度でよい。吸着剤の使用量は10mg～500mg程度、好ましくは100～200mg程度が適当である。

【0019】吸着剤を充填する容器（以下、吸着器と称する。）には通常は管を用い、温度制御できるようにその上からヒーターを巻き、また冷却用ガスを吹き付けられるようになっていればよい。この吸着管の材質としては、ガラス、金属などを用いるが、耐食性・熱伝導性を考慮すると、ガラス管、あるいはSUS製の管が好ましい。冷却用ガスとしては、ポンベからの炭酸ガスまたは液体窒素の気化ガス、高温で吸着するときは空気、通常の窒素、ヘリウム、アルゴンなどが利用でき、とくに限たれない。また、吸着管部をジャケット構造とし、熱媒・冷媒を外側に流せるようにして温度制御してもよい。

【0020】吸着操作時の温度は、水などが吸着あるいは結露しないように100°C以上、吸着したクロロフェノール類が他の化合物に変化しないように200°C以下が適当であり、とくに好ましくは120～160°Cである。上流に除湿器を設け、通常の吸着剤を使用するときは、この限りではなく、100°C以下でもよい。

【0021】脱着操作時の温度は、温度をかけている時間が最長でも5分間程度と短いためクロロフェノール類の変化は無視できるので、250～450°Cが好ましく、とくに好ましくは280～320°Cである。

【0022】また、感度を向上するために吸着器とガスクロマトグラフ装置の間にコールドトラップインジェクターを設けてもよい。このコールドトラップインジェクターはクロロフェノール類を冷却して凝縮させ、加熱によって短時間に放出できるようにしたもので熱伝導性のよい細管などで形成する。細管の材質は、ガラス、金属などの他、ガスクロマトグラフ装置で用いられるキャピラリーカラムと同等のものを利用できる。すなわち、試

料ガスの流れる内側から外側に向かって、液相としてのジメチルポリシロキサンなど、溶融シリカ、およびポリイミド樹脂の3層構造となったものである。クロロフェノール類の凝縮はガラス製・金属製などの細管の場合には-30°C以下に冷却することによって行ない、またキャピラリーカラムと同等の材質の細管の場合には室温程度以下にすることによって行なう。放出は250°C以上に加熱することによって行なう。このコールドトラップインジェクターには、例えば0.3mm程度の径の細管に液体窒素、あるいは液体炭酸ガスを吹き付け低温にでき、ヒーターなどによって300°C程度までの高速昇温ができるようにしたものを使用できる。

【0023】脱着されたクロロフェノール類は例えばガスクロマトグラフ-質量分析計で定量できる。このガスクロマトグラフ装置は、通常のキャピラリーカラムなどを取り付けられるものであれば構わない。検出器はとくに限定される訳ではなく、質量分析計の他、水素炎イオン検出器、電子捕獲型検出器（放射線源式、非放射線源式の何れも可）などを用いることができる。

【0024】データ処理装置は、ガスクロマトグラフ装置からの信号を受け取れ、クロロフェノール類を求めてこれを予め保存しているダイオキシン類量との相関関係を用いてダイオキシン類量とすることができるものであれば、ガスクロマトグラフ装置に専用として付いている計算機、あるいは新規に製作するものでも構わなく、とくに限定されない。なお、クロロフェノール類は、フェノールに塩素が1～5個付いた同族体・異性体であるが、同一ごみ焼却炉ではこの分布が略同じため、相関関係はクロロフェノール類の1つの量、比較的存在量の多い数種類の量、あるいは全量を用いて求めることができる。

【0025】

【実施例】

実施例1

1. 炭化リグナイトの製造

揮発分43.4%、炭素含有量76.4%のリグナイトを20～35JISメッシュとなるように粒度調製した。不活性雰囲気下で800°Cまで加熱して炭化物を得、二硫化炭素による洗浄によって付着タール分などを除去し、炭化リグナイト吸着剤とした。

【0026】2. 分析装置

除塵器1、吸着器2、ガスクロマトグラフ3-質量分析計4、およびデータ処理用計算機5から構成される、図1に示すような排ガス中のクロロフェノール類の自動分析装置を試作した。

【0027】除塵器1にはジーエルサイエンス(株)製のS-61型サンプルフィルターを恒温槽6に入れたものを用いた。また、この恒温槽6には試料ガスライン7、吸着器2に吸着されたクロロフェノール類をガスクロマトグラフ3-質量分析計4にインジェクションするため

の脱着用ガスライン8、ならびに配管類のバージガスライン9などを適宜切り替えるため、シーケンサーからの信号によって自動的に作動する三方弁、六方弁などを入れた。

【0028】吸着器2としては、図2に示すように、直徑が5mm、長さが180mmのガラス製の管に上記の炭化リグナイト100mgを充填し、吸着・脱着のとき温度制御できるように外側にヒーター10を巻き、また炭酸ガスボンベから冷却用の炭酸ガスを吹き付けられるように炭酸ガス吹付部11を残して保温材12で固めた。この吸着器2を恒温槽6の上に配置した。

【0029】検出感度向上のため、40mm長×0.3mm径の細管を炭酸ガスとヒーターにより急速に冷却・加熱できる機能を有するコールドトラップインジェクター13をガスクロマトグラフ3-質量分析計4の間に設けて、2段で濃縮できるようにした。なお、細管には液相にジメチルポリシリコキサンを用いたキャピラリーカラムと同等の材質のものを使用した。

【0030】ガスクロマトグラフ3-質量分析計4は、横河ヒューレットパッカード(株)製のHP5890型/HP5970型のものを、データ処理用計算機5は専用のものを用いた。さらに、恒温槽6・ガスクロマトグラフ3-質量分析計4の外に出ている配管類にはヒーター・保温材を取り付けた。

【0031】3. 排ガス分析

この自動分析装置を、流動層タイプの実験用焼却炉の除塵器(操作温度200°C)の出口フランジ部より排ガスをサンプリングできるように設置して、排ガス分析を行なった。なお、ダイオキシン類の発生を大幅に変化させるため、焼却炉の燃焼状態を故意に悪化させた運転についても実施し、これらの排ガス分析も行なった。自動分析装置の主要な部分の温度設定、および分析操作は以下の通りである。恒温槽6は、フィルターおよび弁・配管類に沸点の高いクロロフェノール類が吸着しないように130~140°Cとし、また恒温槽6の外に出ている配管についてもヒーターによって同じ温度とした。

【0032】この状態で、先ず、吸着器2を150°Cに制御して、下流側に設置したポンプによって11/mi nの吸引速度(乾燥ガス基準)で試料ガスである排ガスを2時間吸引してクロロフェノール類を吸着した。吸着終了後に300°Cに加熱すると同時に下流側からヘリウムガスを送り、-30°C以下としたコールドトラップインジェクター13でクロロフェノール類を再濃縮した。その後、コールドトラップインジェクター13を300°Cまで急速加熱してクロロフェノール類をガスクロマトグラフ3-質量分析計4に注入し、データ処理して定量した。なお、定量に際しては、排ガス試料とほぼ同じ程度の水分である20体積%の水分を含有する空気にクロロフェノール類を添加して標準ガスを調製し、これを11/mi nの吸引速度(乾燥ガス基準)で2時間吸引し

て、排ガス測定のときと同じ操作を行なって得た検量線を用いた。

【0033】一方、自動分析装置により排ガスをサンプリングしているときと同じ2時間の間、米国EPA法に準拠した方法で、別途排ガスのサンプリングを実施した。得られたサンプルを、ダイオキシン類について一般的に採用されている分析方法(手分析による濃縮・クリーンアップと高性能ガスクロマトグラフ-質量分析計による定量を基本とするもの)で分析して、ダイオキシン類の量(毒性換算濃度(n g-TEQ/Nm³))を求めた。

【0034】自動分析装置によって得たクロロフェノール類の分析値、および一般的な方法によって得たダイオキシン類の分析値を纏めたものを図3に示す。

【0035】実施例2

除塵器1と吸着器2の間に除湿器を付加し、炭化リグナイトの替わりにテナックス吸着剤(商品名)を充填した以外は実施例1と同一の装置を用いた。なお、除湿器にはパーフルオロ系イオン交換膜を用いたジーエルサイエンス(株)製のPD-1000-72SS型のパーマヒュアドライヤーを採用し、恒温槽の外側に配置し、除湿器出側の配管を恒温槽内に戻した。除湿器をマントルヒーターで包み、温度保持および昇温(加熱)ができるようにした。

【0036】この自動分析装置を実施例1と同様に、流動層タイプの実験用焼却炉の除塵器出口フランジ部に設置して、排ガス分析を実施した。通常の除湿器操作温度を70°C、また5分ごとに20秒間加熱して140~150°Cとしてクロロフェノール類のイオン交換膜への付着を防止し、吸着器の吸着操作のときの温度を30°Cとした以外は、実施例1と同一の分析条件でクロロフェノール類の定量を行なった。また、ダイオキシン類についても、実施例1記載のサンプリング条件、および分析方法によって分析値を得た。図4にこれらの結果を示す。

【0037】比較例

除湿器にパーマヒュアドライヤーの替わりにコマツエレクトロニクス(株)製のDH-109型電子冷却式除湿器を用いた以外は実施例2と同一の自動分析装置を用い、クロロベンゼン類を定量した検量線は、実施例と同様の操作で作成した。すなわち、クロロフェノール類の添加の替わりにクロロベンゼン類を添加して作成した。

【0038】図3および図4に結果を示す。

【0039】図3および図4から、ごみ焼却炉排ガス中のダイオキシン類の指標物質としてはクロロベンゼン類よりクロロフェノール類の方が優れていることが明らかである。

【0040】

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、排ガス中のクロロフェノール類をダイオキシン類の指標物質としたので、排ガス中のダイオキシン類の濃度を容易に

正確に知ることができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1で使用した分析装置の構成を示すフローシートである。

【図2】 上記分析装置の吸着器の側面図である。

【図3】 本発明の実施例1及び比較例で得られたクロロフェノール類、クロロベンゼン類の濃度と排ガスのダイオキシン類の濃度との関係を示すグラフである。

【図4】 本発明の実施例2及び比較例で得られたクロロフェノール類、クロロベンゼン類の濃度と排ガスのダイオキシン類の濃度との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

1 …除塵器

2 …吸着器

3 …ガスクロマトグラフ装置

4 …質量分析計

* 5 …データ処理用計算機

6 …恒温槽

7 …試料ガスライン

8 …脱着ガスライン

9 …ページガスライン

10 …ヒーター

11 …炭酸ガス吹付部

12 …保温材

13 …コールドトラップインジェクター

10 14 …試料ガス吸引ポンプ

15 …三方弁

16 …六方弁

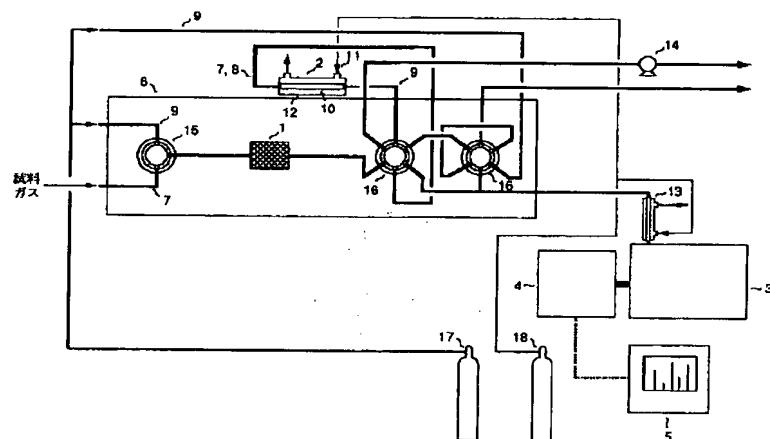
17 …ヘリウム

18 …炭酸ガス

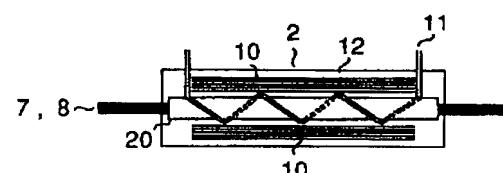
20 …吸着管

*

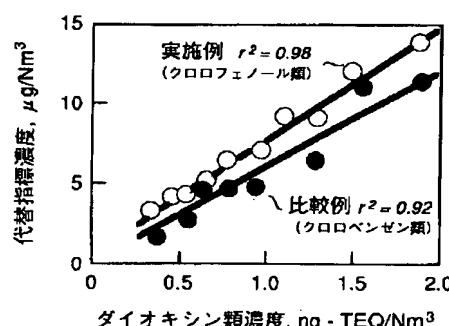
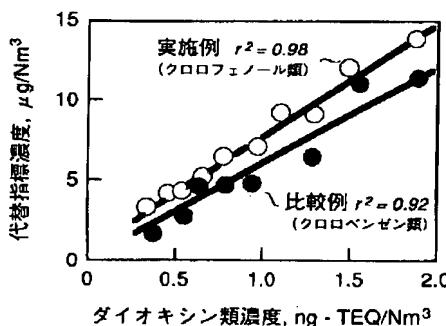
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】